

550014

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

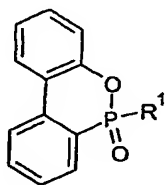
(10) 国際公開番号
WO 2004/085537 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00, C08K 5/5313, D01F 6/92, 6/90, 1/07, C08J 5/00 // C08L 101:00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004037
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-083408 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三光株式会社 (SANKO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒8300018 福岡県久留米市通町 8 番地の 1 6 Fukuoka (JP). 日華化学株式会社 (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9108670 福井県福井市文京四丁目 23 番 1 号 Fukui (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸本 大志郎 (KISHIMOTO, Daishiro) [JP/JP]; 〒5670005 大阪府茨木市五日市 1 丁目 1 0 番 2 4 号 三光株式会社内 Osaka (JP). 牧野 徹 (MAKINO, Toru) [JP/JP]; 〒9108670

- 福井県福井市文京四丁目 23 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 奥村 勝也 (OKUMURA, Katsuya) [JP/JP]; 〒9108670 福井県福井市文京四丁目 23 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 内田 重二 (UCHIDA, Juji) [JP/JP]; 〒9108670 福井県福井市文京四丁目 23 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiaki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 10 番 6 号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, [続葉有])

(54) Title: FLAME RESISTANT SYNTHETIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性合成樹脂組成物

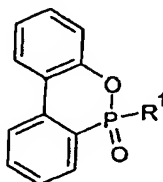


(1)

(57) Abstract: A flame resistant synthetic resin composition is characterized in that 1-40 parts by mass of at least one of organophosphorus compounds represented by the following general formula (1): (wherein R¹ represents an alkyl group, an aralkyl group or the like) is blended per 100 parts by mass of a synthetic resin.

(57) 要約:

下記一般式 (1):



(1)

(式中、R¹は、アルキル基、アラルキル基等を表す。)

で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を、合成樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 40 質量部配合してなることを特徴とする、難燃性合成樹脂組成物。



WO 2004/085537 A1



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

難燃性合成樹脂組成物

技術分野

【0001】 本発明は、難燃性合成樹脂組成物、並びにそれからなる難燃性繊維、難燃性フィルム及び難燃性成型品に関する。

背景技術

【0002】 合成樹脂はその優れた成形加工性、機械的特性、外観等の特徴から成型品、フィルム、繊維やコーティング材として広く使用され、重用されている。一般的に合成樹脂は可燃性であるため、多くの電気・電子製品や自動車用途等に供するためには難燃処理を必要とする。合成樹脂に難燃性を付与するためには、一般的に難燃剤が使用されており、このような難燃剤としては、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物、アンチモン化合物、無機水酸化物、有機リン化合物等が知られている。

【0003】 現在も多用されている有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等のハロゲン化合物は、それを用いた合成樹脂の成型加工時、加熱・熔融及び焼却の過程において、ハロゲン化水素の発生やダイオキシン類の生成、金型腐食等の危険性があり、ハロゲンを含まない難燃剤の要求が高まっている。

【0004】 また、アンチモン化合物は一般にハロゲン化合物と併用されるが、アンチモン化合物自体の有害性から使用を控える傾向にある。

【0005】 更に、ハロゲン系難燃剤を使用しない方法として無機水酸化物を用いる方法があるが、無機水酸化物は、熱分解で生じる水により難燃性が発現されるために難燃効果が低く、そのために多量に添加せねばならない。その結果、多量に添加することにより、樹脂本来の特性が損なわれるという欠点がある。

【0006】 また、ハロゲン系難燃剤を使用しない他の方法として、トリフェニルホスフェイト（TPP）、トリクレジルホスフェイト（TCP）等の有機リン化合物を用いることが知られているが、これらの有機リン化合物は、揮発性、昇

華性、耐水性及び耐熱性の点で不十分である。また、これらの有機リン化合物はリン酸エステル型難燃剤に属するものであり、ポリエステル等の合成樹脂と加熱混練した場合にはエステル交換反応を起こし、合成樹脂の分子量を著しく低下させ、合成樹脂本来の物性を落とす問題がある。更に、リン酸エステル型難燃剤自体も空気中の水分等で徐々に加水分解し、リン酸が生成する可能性があり、合成樹脂中でリン酸が生成した場合には、合成樹脂の分子量を低下させたり、電気、電子等の用途に用いた場合には、短絡を起こす危険性がある。

【０００７】 このようなリン酸エステル型難燃剤を使用した場合のエステル交換反応や加水分解の問題を解決するものとして、本件出願人の一方による特開２００１－２９４７５９号公報に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物がある。しかしながら、この難燃性熱可塑性樹脂組成物において実質的に使用されている有機リン化合物はいずれもフェノール性の水酸基を有するものであり、合成樹脂に対して十分に不活性なものではなく、得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐熱湿性が低下するという点で未だ十分なものではなかった。

【０００８】 また、本件出願人による特開２００２－２７５４７３号公報には、有機リン化合物を含有する難燃加工剤を繊維材料に後加工法で付与することにより洗濯耐久性に優れた難燃加工繊維が得られることが開示されている。しかしながら、同公報においては、有機リン化合物を含有する難燃加工剤を繊維化された材料に後加工で付与することが記載されているのみであり、このような有機リン化合物を合成樹脂に配合することやそのようにした場合の樹脂材料への影響については何ら記載も示唆もされていなかった。また、このように有機リン化合物を繊維材料に後加工で付与する場合、吸尽効率という点で未だ十分なものではなかった。

発明の開示

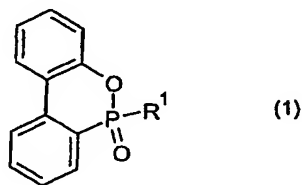
【０００９】 合成樹脂は一般に成形加工時又は熱硬化時に加熱され目的の成形品になるが、近年、生産時間の短縮化、電気・電子機器の高密度化により、合成

樹脂に要求される耐熱性がより高くなっている。また、合成樹脂のリサイクル使用の要求も強く、高湿下において高熱で成型したり、熱成形加工を繰り返しても劣化が低い耐熱湿性に優れた合成樹脂が望まれている。さらに、ハロゲン化物を難燃剤として使用した合成樹脂の場合、燃焼時に有毒性のダイオキシン類が生成する可能性が指摘されており、ハロゲン系難燃剤の使用には問題がある。

【0010】 そこで、環境保護の関心の高まりと共に、より安定でかつ安全な難燃性合成樹脂に対する要求が高まっている。本発明は、他の添加剤に比べて一般的に多量に添加される難燃剤として合成樹脂に対して十分に不活性なものを使用し、優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されており、しかも燃焼時にダイオキシン等の有害ガスを発生しない、安定でかつ安全な難燃性合成樹脂組成物を提供することを目的とする。

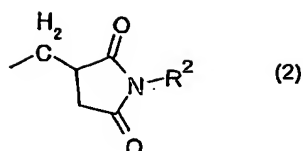
【0011】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、安全衛生や環境上の問題が殆ど無く、化学的に不活性で安定な特定の有機リン化合物を難燃剤として使用して合成樹脂中に練り込むことにより、耐熱湿性の低下を招くことなく合成樹脂に十分な難燃性が付与され、しかも加工時に金型腐食等の問題も無く、リサイクル時も合成樹脂の物性が殆ど低下せず、燃焼時にもダイオキシン類等の有害ガスを発生しない、安定でかつ環境負荷の低い難燃性合成樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 すなわち、本発明の難燃性合成樹脂組成物は、下記一般式（1）：
（化4）



（式中、R¹ は、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は、下記一般式（2）：

(化5)



[式中、 R^2 は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。]

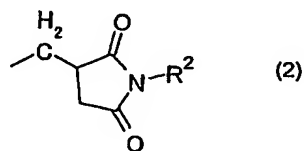
5 で表される基を表す。)

で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を、合成樹脂100質量部に対して1～40質量部配合してなることを特徴とするものである。

【0013】 本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、前記有機リン化合物が、

10 (i) 10-メチル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、10-フェニル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、及び、10-ベンジル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシドからなる群から選択される少なくとも一種であること、或いは、

15 (ii) 前記一般式(1)中の R^1 が下記一般式(2)：



(式中、 R^2 は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

で表される基の化合物であること、が好ましい。

20 【0014】 また、本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、前記合成樹脂

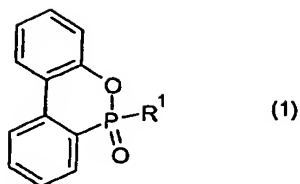
が熱可塑性樹脂であってもよく、係る熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）、メチルメタクリレート－ブタジエンスチレン樹脂（ＭＢＳ樹脂）、メチルメタクリレート－アクリロニトリル－ブタジエンスチレン樹脂（ＭＡＢＳ樹脂）、アクリロニトリル－アクリルゴム－スチレン樹脂（ＡＡＳ樹脂）、ポリメチル（メタ）アクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶ポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びそれらのアロイ樹脂からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

【００１５】 更に、本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、前記合成樹脂が熱硬化性樹脂であってもよく、係る熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビス－マレイミド－トリアジン樹脂及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

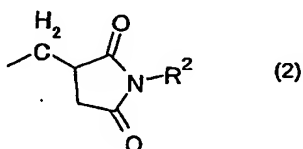
【００１６】 また、本発明の難燃性繊維、難燃性フィルム並びに難燃性成型品はそれぞれ、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

【００１７】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の難燃性合成樹脂組成物は、下記一般式（１）：



で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を含有するものである。そして、上式(1)中、R¹は、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は、下記一般式(2)：



5

[式中、R²は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。]

で表される基を表す。

10

【0018】 ここで、R¹に係るアルキル基としては、炭素数が1～22のアルキル基が好ましく、炭素数が1～12のアルキル基がより好ましい。また、R²に係るアルキル基は、炭素数が1～10のアルキル基であり、炭素数が1～6のアルキル基がより好ましい。

15

【0019】 また、R¹及びR²に係るアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

【0020】 更に、R¹に係るアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基等が挙げられ、中でもベンジル基が好ましい。

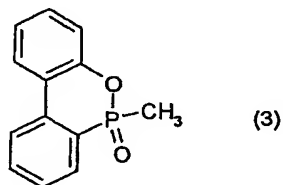
20

【0021】 なお、上記のアリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、このような置換基としては、メチル基、エチル基、t-ブチル基等が挙

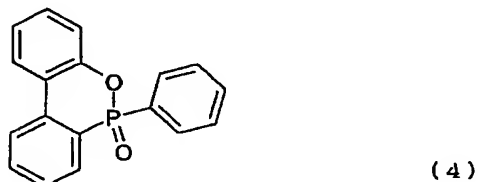
げられる。このような置換基の数は一つであっても複数であってもよく、複数の場合に複数種の置換基が混在していてもよい。

【0022】 本発明に用いる上記一般式(1)で表される有機リン化合物の具体的な好ましい化合物としては、

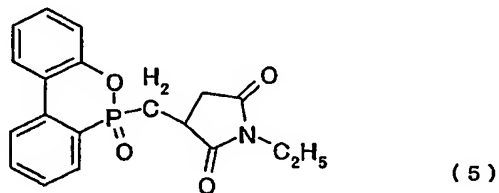
- 5 (i) 10-メチルー9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド(下記の化学式3):



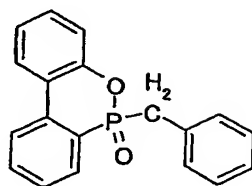
- (ii) 10-フェニルー9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド(下記の化学式4):



- 10 (iii) エチル[3-(9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド-10-イル)メチル]-2,5-ピロリジンジオン(下記の化学式5):



- 15 (iv) 10-ベンジル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド(下記の化学式6):



(6)

等が挙げられる。上述の本発明に係る前記一般式(1)で表される有機リン化合物は、一種を単独で用いてもよく、又は二種以上を併用して用いることもできる。

【0023】 本発明に用いられる合成樹脂としては、合成樹脂であれば特に制限されるものではなく、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂が採用される。本発明に係る好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂(AS樹脂)、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン樹脂(MBS樹脂)、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(MABS樹脂)、アクリロニトリルアクリルゴムスチレン樹脂(AAS樹脂)、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド(脂肪族系及び／又は芳香族系)、液晶ポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂(ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリフェニレンエーテル樹脂及びそれらのアロイ樹脂等が挙げられる。また、本発明に係る好ましい熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ビスマレイミドトリアジ

ン樹脂及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。これらの合成樹脂は、一種を単独で用いてもよく、又は二種以上を併用して用いることもできる。

【0024】 特に合成樹脂として難燃性を要求されるものとして、繊維、自動車や家電製品に使われる樹脂では射出成型又は押し出し成型に供することができるものが適している。具体的には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、エポキシ樹脂及びポリウレタン樹脂が適しており、これらは混合して用いてもよい。

【0025】 本発明に用いる前記一般式(1)で表される有機リン化合物の配合量は、前記合成樹脂100質量部に対して1~40質量部であり、2~25質量部であることがより好ましい。上記有機リン化合物の配合量が1質量部未満であると、燃焼性評価試験における有炎燃焼時間が長くなる等、得られる合成樹脂組成物の難燃性が不十分となる。他方、上記有機リン化合物の配合量が40質量部を超えると、得られる合成樹脂組成物の成形性、ブリード性、耐衝撃強度等の物性が低下し、期待された合成樹脂の性能が発揮されなくなる。

【0026】 また、本発明に用いられる前記一般式(1)で表される有機リン化合物を前記の熱可塑性樹脂に対して混合して難燃性合成樹脂組成物を得る方法としては、十分な分散と混合を可能にする方法ならば特に限定はされないが、タンブラー、リボンブレンダー、ヘンシエル型ミキサー等のブレンダーを用いる方法や、ロール、ニーダー等の加熱混練方法を採用することができ、中でも押出機(一軸スクリュウ、二軸スクリュウ及び多軸スクリュウ)を用いる方法が特に好ましい。また、これらの方法の二種類以上を併せて使用してもよい。

【0027】 また、本発明に用いられる前記一般式(1)で表される有機リン化合物を前記の熱硬化性樹脂に対して混合して難燃性合成樹脂組成物を得る方法としては、熱硬化性樹脂と硬化剤と前記一般式(1)で表される有機リン化合物(必要に応じて更に、硬化促進剤、充填材等の配合材)とを、必要に応じて溶剤に溶解させてワニスとする方法、或いは、押出機、ニーダー、ロール等の加熱混

練方法を用いて均一なるまで充分に混合する方法等が採用される。

【0028】 本発明の難燃性樹脂組成物には、前記一般式（１）で表される有機リン化合物以外の難燃剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含有させることができる。このような付加的な難燃剤としては、例えば、トリメチルホスフェートやトリフェニルホスフェート、レゾルシノールビスー（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールＡービスー（ジフェニルホスフェート）及びビスフェノールＡービスー（クレシルホスフェート）等のリン酸エステル系難燃剤、テトラフルオロエタン重合体やトリフロロエタン等のフッ素化炭化水素系難燃剤、及び水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物系から選ばれる少なくとも１種の難燃剤が挙げられる。これらの付加的な難燃剤を含む場合、その合計含有量は、合成樹脂１００質量部に対して０．５～２０質量部が好ましい。

【0029】 さらに、本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、本発明の特徴を損なわない範囲で、必要に応じて通常各種樹脂への添加剤として用いられる、充填材、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、可塑剤、滑剤、分散剤、結晶核剤、結晶化促進剤、整泡剤、帯電防止剤、発泡剤等を含む場合、その合計含有量は、合成樹脂１００質量部に対して２０質量部以下であることが好ましい。

【0030】 本発明の難燃性繊維は、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなるものであり、繊維化する方法等は特に制限されないが、例えば熔融紡糸法を採用することができる。

【0031】 また、本発明の難燃性フィルムは、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなるものであり、フィルム化する方法等は特に制限されないが、例えば二軸延伸フィルム成形法を採用することができる。

【0032】 更に、本発明の難燃性成型品は、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなるものであり、成形する方法等は特に制限されないが、例えば二軸スクリー押出機で混練し、射出成形機で形成する方法を採用することができる。

【0033】 (実施例)

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0034】 (実施例1)

5 ポリカーボネート系樹脂パンライトL-1225WP（帝人化成（株）製）100質量部に前記化学式（3）の有機リン化合物を5質量部添加し、2軸混練押出機（ペルストルフZE40A）を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機（日本製鋼所N40BII）により試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

10 【0035】 (実施例2)

前記化学式（3）の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式（3）の有機リン化合物10質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0036】 (実施例3)

15前記化学式（3）の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式（4）の有機リン化合物を5質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0037】 (実施例4)

20前記化学式（3）の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式（4）の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0038】 (実施例5)

25前記化学式（3）の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式（5）の有機リン化合物を5質量部を5質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0039】 (実施例6)

前記化学式（３）の有機リン化合物５質量部に替えて、前記化学式（５）の有機リン化合物を１０質量部添加したこと以外は実施例１と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４０】（実施例７）

５ 前記化学式（３）の有機リン化合物５質量部に替えて、前記化学式（６）の有機リン化合物を５質量部添加したこと以外は実施例１と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４１】（実施例８）

１０ 前記化学式（３）の有機リン化合物５質量部に替えて、前記化学式（６）の有機リン化合物を１０質量部添加したこと以外は実施例１と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４２】（実施例９）

１５ ＡＢＳ樹脂サイクラックＧＳ（宇部サイコン社製）１００質量部に前記化学式（３）の有機リン化合物を１０質量部添加し、２軸混練押出機（ペルストルフＺＥ４０Ａ）を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機（日本製鋼所Ｎ４０ＢＩＩ）により試験片を作製し、ＵＬ－９４試験法に準じ、厚み１／８インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表１に示す。

【００４３】（実施例１０）

２０ 前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（３）の有機リン化合物を２０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４４】（実施例１１）

２５ 前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（４）の有機リン化合物を１０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４５】（実施例１２）

前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（４）の有機リン化合物を２０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４６】（実施例１３）

- ５ 前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（５）の有機リン化合物を１０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４７】（実施例１４）

- １０ 前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（５）の有機リン化合物を２０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４８】（実施例１５）

- １５ 前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（６）の有機リン化合物を１０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

【００４９】（実施例１６）

前記化学式（３）の有機リン化合物１０質量部に替えて、前記化学式（６）の有機リン化合物を２０質量部添加したこと以外は実施例９と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表１に示す。

- ２０ 【００５０】（実施例１７）

ポリアミド樹脂コバトロンＬＮＢ－６２８（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）１００質量部に前記化学式（５）の有機リン化合物を５質量部添加し、２軸混練押出機（ペルストルフＺＥ４０Ａ）を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機（日本製鋼所Ｎ４０ＢＩＩ）により試験片を作製し、
２５ ＵＬ－９４試験法に準じ、厚み１／８インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表１に示す。

【0051】 (実施例18)

前記化学式(5)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(5)の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例17と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

5 【0052】 (実施例19)

前記化学式(5)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(6)の有機リン化合物を5質量部添加したこと以外は実施例17と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】 (実施例20)

10 前記化学式(5)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(6)の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例17と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】 (実施例21)

15 ポリエチレンテレフタレート樹脂TR1400BH(帝人化成(株)製)100質量部に前記化学式(6)の有機リン化合物を5質量部添加し、2軸混練押出機(ペルストルフZE40A)を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機(日本製鋼所N40BII)により試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

【0055】 (実施例22)

20 ポリブチレンテレフタレート樹脂ジュラネックス2000(ポリプラスチック(株)製)100質量部に前記化学式(6)の有機リン化合物を10質量部添加し、2軸混練押出機(ペルストルフZE40A)を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機(日本製鋼所N40BII)により試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

25

【0056】 (実施例23)

エポキシ樹脂エポコート 828（エポキシ当量：190、ジャパンエポキシレジン社製）100質量部、前記化学式（3）の有機リン化合物20質量部、硬化剤としてジシアンジアミド（日本カーバイド（株）製）3.2質量部、硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾール（2E4MZ、四国化成（株）製）0.

- 5 01質量部を溶剤であるメチルエチルケトン30質量部に均一に溶解した。得られた樹脂ワニスを150℃の熱風循環炉で4分間乾燥せしめた後、170℃×70分間の条件下で加熱処理して試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

【0057】 （表1）

実施例	合成樹脂組成物の混合割合（質量部）						UL-94
	樹脂		有機リン化合物				
			3	4	5	6	
1	PC	100	5				V1
2	PC	100	10				V0
3	PC	100		5			V1
4	PC	100		10			V0
5	PC	100			5		V1
6	PC	100			10		V0
7	PC	100				5	V1
8	PC	100				10	V0
9	ABS	100	10				V1
10	ABS	100	20				V0
11	ABS	100		10			V1
12	ABS	100		20			V0
13	ABS	100			10		V2
14	ABS	100			20		V1
15	ABS	100				10	V1
16	ABS	100				20	V0
17	PA	100			5		V1
18	PA	100			10		V0
19	PA	100				5	V1
20	PA	100				10	V0
21	PET	100				5	V1
22	PBT	100				10	V0
23	Epoxy	100	20				V0

【0058】 表1中、有機リン化合物3、4、5、6はそれぞれ、前記化学式(3)、(4)、(5)、(6)で示される化合物を示す。また、同表中、V0～V2はUL-94試験法に規定される難燃性の基準であり、各実施例に係る本発明の樹脂組成物はいずれも難燃性に優れていることが確認された。

5 【0059】 (実施例24)

実施例17で得られた難燃性合成樹脂組成物を用いて、常法により、紡糸・延伸して50デニール24フィラメントの糸を作製し、得られた糸を用いてメリヤス編みサンプル(目付:120g/m²)を作製した。得られたサンプルについて、JIS L 1091に規定されるD法に準じて防災性能試験を行った。結果を表2に示す。

10

【0060】 (実施例25)

実施例19で得られた難燃性合成樹脂組成物を用いた以外は実施例24と同様にしてサンプルを作製し、同様の防災性能試験を行った。結果を表2に示す。

【0061】 (実施例26)

15

実施例21で得られた難燃性合成樹脂組成物を用いた以外は実施例24と同様にしてサンプルを作製し、同様の防災性能試験を行った。結果を表2に示す。

【0062】 (表2)

実施例	合成樹脂組成物の混合割合 (質量部)				防災性能試験	
	樹脂		有機リン化合物			
			5	6	残炎時間 (秒)	接炎回数 (回)
24	PA	100	5		0, 0, 0	5, 5, 5
25	PA	100		5	0, 0, 0	5, 5, 5
26	PET	100		5	0, 0, 0	5, 5, 5

【0063】 表2中、残炎時間及び接炎時間はそれぞれJIS L 1091 (D法)に規定される難燃性の基準であり、各3回ずつ測定した。得られた結果から、各実施例に係る本発明の樹脂組成物はいずれも難燃性に優れていることが確認された。

5 【0064】 (実施例27)

ポリブチレンテレフタレート樹脂ジュラネックス2000 (ポリプラスチック (株) 製) 100質量部に前記化学式(6)の有機リン化合物を5質量部添加し、2軸混練押出機 (ペルストルフZE40A) を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機 (日本製鋼所N40BII) により試験片を作製した。得られた試験片について、121℃2気圧水蒸気の条件下に10時間静置する耐熱湿試験の前後における引張り強さ及び引張り破壊ひずみをISO 527-1, 2試験法に準じて測定し、耐熱湿性を評価した。結果を表3に示す。

10 【0065】 (比較例1)

前記化学式(6)の有機リン化合物5質量部に替えて、リン酸エステル型難燃剤であるPX-200 (大八化学工業 (株) 製) 5質量部添加したこと以外は実施例27と同様にして試験片を作製し、同様の耐熱湿性試験を行った。結果を表3に示す。

15 【0066】 (比較例2)

前記化学式(6)の有機リン化合物5質量部に替えて、有機リン型難燃剤であるSANKO-220 (三光株式会社製) 5質量部添加したこと以外は実施例27と同様にして試験片を作製し、同様の耐熱湿性試験を行った。結果を表3に示す。

20 【0067】 (比較例3)

有機リン化合物を添加しなかったこと以外は実施例27と同様にして試験片を作製し、同様の耐熱湿性試験を行った。結果を表3に示す。

25 【0068】 (表3)

		実施例27	比較例1	比較例2	比較例3
耐熱湿試験前	引張り強さ (MPa)	59	54	58	60
	引張り破壊ひずみ (%)	20	22	20	20
耐熱湿試験後	引張り強さ (MPa)	54	41	50	55
	引張り破壊ひずみ (%)	17	1	15	17
耐熱湿試験後	引張り強さ保持率 (%)	92	76	86	92
	引張り破壊ひずみ保持率 (%)	85	5	75	85

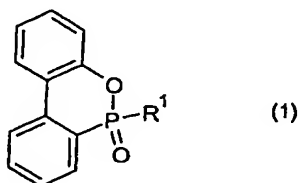
【0069】 表3に示した結果から、実施例に係る本発明の樹脂組成物は、優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されていることが確認された。

5 産業上の利用可能性

【0070】 以上説明したように、本発明によれば、優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されており、しかも燃焼時にダイオキシン等の有害ガスを発生しない、安定でかつ安全な難燃性合成樹脂組成物、並びにそれを用いた難燃性繊維、難燃性フィルム及び難燃性成型品を提供することが可能となる。

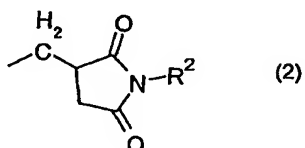
請求の範囲

1. 下記一般式（１）で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を、合成樹脂１００質量部に対して１～４０質量部配合してなることを特徴とする、難燃性合成樹脂組成物。



5

〔式中、 R^1 は、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は、下記一般式（２）で表される基を表す。〕



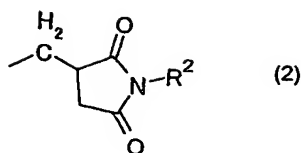
〔式中、 R^2 は、炭素数が１～１０のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。〕

10

2. 前記有機リン化合物が、１０－メチルー９－ヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナンスレンー１０－オキシド、１０－フェニルー９－ヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナンスレンー１０－オキシド、及び、１０－ベンジルー９－ヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナンスレンー１０－オキシドからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項１に記載の難燃性合成樹脂組成物。

15

3. 前記有機リン化合物が、前記一般式（１）中の R^1 が下記一般式（２）で表される基の化合物であることを特徴とする、請求項１に記載の難燃性合成樹脂組成物。



(式中、 R^2 は、炭素数が 1 ～ 10 のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

4. 前記合成樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物。

5. 前記熱可塑性樹脂が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂 (AS 樹脂)、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂 (ABS 樹脂)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン樹脂 (MBS 樹脂)、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂 (MABS 樹脂)、アクリロニトリルアクリルゴムスチレン樹脂 (AAS 樹脂)、ポリメチル (メタ) アクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶ポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びそれらのアロイ樹脂からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 4 に記載の難燃性合成樹脂組成物。

6. 前記合成樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物。

7. 前記熱硬化性樹脂が、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、

エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 6 に記載の難燃性合成樹脂組成物。

- 5 8. 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とする難燃性繊維。
9. 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とする難燃性フィルム。
- 10 10. 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とする難燃性成型品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K5/5313, D01F6/92, D01F6/90, D01F1/07,
C08J5/00//C08L101:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L101/00-101/16, C08K5/5313, C08J5/00-5/24, D01F6/90-6/92,
D01F1/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-275473 A (Nicca Chemical Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims & EP 1279719 A1 & WO 02074880 A1	1-10
X	JP 2001-316543 A (Toray Industries, Inc.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims (Family: none)	1-2, 4-5, 8-10
X	JP 2001-294759 A (Sanko Co., Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims (Family: none)	1-2, 4-5, 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2004 (21.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004037

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-149353 A (Asahi Dau Kabushiki Kaisha), 22 December, 1976 (22.12.76), Claims (Family: none)	1-2, 4-5, 8-10
A	JP 2001-122977 A (Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho Kabushiki Kaisha), 08 May, 2001 (08.05.01), Claims (Family: none)	1-10
A	WO 02/018493 A (Asahi Kasei Corp.), 07 March, 2002 (07.03.02), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-328994 A (Sanko Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-192565 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims (Family: none)	1-10
P,X	JP 2003-040897 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims (Family: none)	1-2, 4-5, 8-10
P,X	JP 2003-105172 A (Toray Industries, Inc.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims (Family: none)	1-2, 6-7, 8-10
P,X	JP 2003-306679 A (Nicca Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00、C08K 5/5313、D01F 6/92、D01F 6/90、
D01F 1/07、C08J 5/00 // C08L101:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00-101/16、C08K 5/5313、
C08J 5/00-5/24、D01F 6/90-6/92、D01F 1/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-275473 A (日華化学株式会社) 200 2. 09. 25 特許請求の範囲 & EP 1279719 A 1 & WO 02074880 A1	1-10
X	J P 2001-316543 A (東レ株式会社) 2001. 1 1. 16 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2、4-5、8-10
X	J P 2001-294759 A (三光株式会社) 2001. 1 0. 23. 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2、4-5、8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 51-149353 A (旭ダウ株式会社) 1976. 1 2. 22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2、4-5、8-10
A	J P 2001-122977 A (株式会社三光開発科学研究所) 2001. 05. 08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 02/018493 A (旭化成株式会社) 2002. 0 3. 07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2001-328994 A (三光株式会社) 2001. 1 1. 27 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2001-192565 A (出光石油化学株式会社) 20 01. 07. 17 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
PX	J P 2003-040897 A (東洋紡績株式会社) 200 3. 02. 13 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2、4-5、8-10
PX	J P 2003-105172 A (東レ株式会社) 2003. 0 4. 09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2、6-7、8-10
PX	J P 2003-306679 A (日華化学株式会社) 200 3. 10. 31 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10